

Preliminary communication

Ungewöhnliche Umlagerungen beim elektronenstossinduzierten Zerfall einiger Nitrosylkomplexe

JÖRN MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

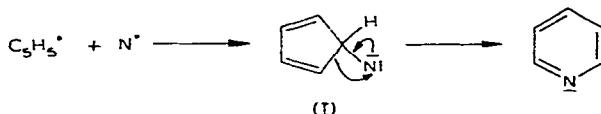
(Eingegangen den 29. April 1970)

Die Fragmentierung metallorganischer Komplexverbindungen in der Ionenquelle eines Massenspektrometers ist häufig von drastischen Umlagerungen der gebildeten positiven Ionen begleitet. Oft sind derartige Abbaureaktionen durch die Wanderung stärker elektronegativer Atome oder Gruppen an das Zentralmetallatom, an dem die positive Ladung vorwiegend lokalisiert ist, gekennzeichnet^{1,2}. Es wird über neuartige Umlagerungen berichtet, die beim Zerfall metallorganischer Nitrosylkomplexe auftreten.

Im Massenspektrum^{*} von Cyclopentadienylcarbonyldinitrosylvanadin(I)³ treten folgende Ionen auf (in Klammern die relativen Intensitäten): C₅H₅V(NO)₂CO⁺ (27); C₅H₅V(NO)₂⁺ (26); C₅H₅VNO⁺ (10.3); C₅H₅V⁺ (100); C₃H₃V⁺ (30); C₃H₂V⁺ (9.1); C₃HV⁺ (5.0); C₂HV⁺ (4.2); VO⁺ (19); V⁺ (24). Der Abbau des Molekülions erfolgt durch primäre Abspaltung des CO-Liganden, woran sich die schrittweise Eliminierung der NO-Gruppen schliesst; das gebildete Ion C₅H₅V⁺ zerfällt in der bekannten Weise weiter⁴. Bemerkenswert ist eine metastabile Bande bei m* = 30.7, die dem Übergang



zuzuordnen ist. Formal werden also ein Cyclopentadienylradikal und ein Stickstoffatom eliminiert. Energetisch plausibel ist die Kombination beider Radikale zu einem Azen (I), das unter Ringerweiterung in das stabile Pyridinmolekül übergehen dürfte:



Eine analoge Umlagerung läuft beim Zerfall von in der Gasphase dimerem Cyclopentadienylnitrosyleisen(I)⁵ ab, dessen Massenspektrum folgende Ionen zeigt: (C₅H₅FeNO)₂⁺ (71); C₁₀H₁₀Fe₂NO⁺ (56); C₁₀H₁₀Fe₂⁺ (2.1); C₁₀H₉Fe₂⁺ (2.0); C₅H₅Fe₂O⁺ (100); C₁₀H₁₀Fe⁺ (105, Bildung erfolgt teilweise thermisch); C₅H₅FeNO⁺

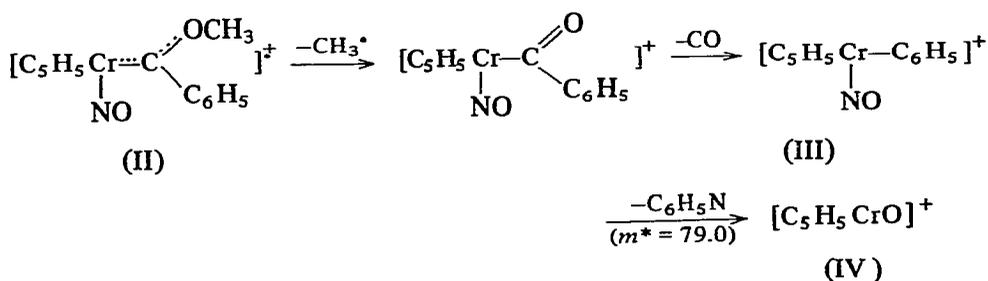
^{*}Die Massenspektren wurden mit einem Atlas-CH4-Gerät bei 50 eV aufgenommen.

(12); $C_5H_5FeO^+$ (3.9); Fe_2O^+ (13); $C_5H_5Fe^+$ (69); Fe_2^+ (5.2); $C_3H_3Fe^+$ (6.0); $C_3H_2Fe^+$ (2.5); C_2HFe^+ (2.0); Fe^+ (20). Ein metastabiles Ion bei $m^* = 137$ weist auf folgenden Prozess hin:

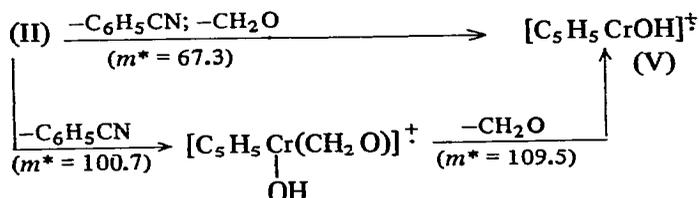


Im Gegensatz dazu waren beim elektronenstossinduzierten Abbau der Nitrosylkomplexe $C_5H_5M(NO)(CO)_2$ ($M = Cr, Mo, W$) und C_5H_5NiNO Übertragungen des N-Atoms der Nitrosylgruppe auf den Cyclopentadienylliganden nicht zu beobachten. Daraus folgt, dass die Elektronenzahl der Ionen, von denen aus die Pyridineliminierung stattfinden kann, eine ausschlaggebende Rolle spielt: die Ionen $C_5H_5VNO^+$ und $(C_5H_5)_2Fe_2NO^+$ haben eine gerade, die Ionen $C_5H_5MNO^+$ ($M = Cr, Mo, W, Ni$) dagegen eine ungerade Zahl von Elektronen.

Das N-Atom eines Nitrosylliganden kann auch auf andere Gruppen übertragen werden, wie aus dem Fragmentierungsverhalten des von $C_5H_5CrNO(CO)_2$ abgeleiteten Carbenkomplexes Methoxyphenylcarbencarbonylcyclopentadienylnitrosylchrom(I)⁶ hervorgeht. Im Massenspektrum beobachtet man folgende Ionen: $C_5H_5Cr(NO)(CO)C(OCH_3)C_6H_5^+$ (4.8); $C_5H_5Cr(NO)C(OCH_3)C_6H_5^+$ (41); $C_5H_5Cr(NO)COC_6H_5^+$ (0.4); $C_5H_5CrC(OCH_3)C_6H_5^+$ (4.2); $C_5H_5Cr(NO)C_6H_5^+$ (2.4); $C_5H_5CrCOC_6H_5^+$ (8.3); $C_5H_5CrCHC_6H_5^+$ (10.7); $C_{12}H_9Cr^+$ (45); $C_5H_5CrC_6H_5^+$ (17); $C_{11}H_8Cr^+$ (4.8); $C_5H_5Cr(OH)CH_2O^+$ (0.7); $C_5H_5CrOH^+$ (18); $C_5H_5CrO^+$ (8.2); $C_6H_5Cr^+$ (3.4); $C_5H_5Cr^+$ (11); Cr^+ (100). Von dem durch CO-Abspaltung aus dem Molekülion gebildeten Fragment (II) führt u.a. eine Zerfallsreihe zum Ion (IV). Das Fragment (III) hat wieder eine gerade Anzahl von Elektronen; das N-Atom wird hier auf den Phenylrest übertragen und wahrscheinlich als Phenylazen abgespalten.



Das Bruchstück (V) schliesslich kann ausgehend von (II) durch zweistufige oder gekoppelte Eliminierung von Benzonnitril und Formaldehyd gebildet werden:



Obgleich die Mechanismen der beschriebenen Stickstoffübertragungen weitgehend offen bleiben, muss in allen Fällen die Umorientierung des Nitrosylliganden diskutiert werden. Als deren treibendes Moment ist die positive Ladung am Zentralmetall anzusehen, die bevorzugt mit dem stärker elektronegativen Sauerstoffende der NO-Gruppe in Wechselwirkung treten könnte. Folgendes Schema sei als Vorschlag angeführt:



Als Übergangszustand käme aber auch eine π -Bindung des NO-Liganden an das Zentralmetallatom in Betracht.

DANK

Mein Dank gilt Herrn Professor Dr. E.O. Fischer und Herrn Dr. H. Brunner für die Überlassung von Substanzproben; der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danke ich für die Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3314.
- 2 J. Müller und K. Fenderl, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 123.
- 3 E.O. Fischer, R.J.J. Schneider und J. Müller, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) P4.
- 4 J. Müller und L. D'Or, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 313.
- 5 H. Brunner, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 173.
- 6 H.-J. Beck, *Dissertation*, Technische Hochschule München, in Vorbereitung.

J. Organometal. Chem., 23 (1970) C38-C40